

10/522416

PCT/JP03/10006

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26 JAN 2005  
06.08.03

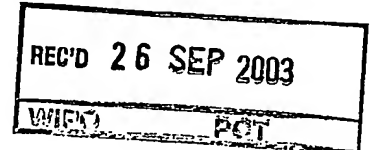
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月 8日

出願番号  
Application Number: 特願2002-231701  
[ST. 10/C]: [JP2002-231701]

出願人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

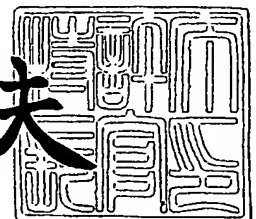


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001426

【提出日】 平成14年 8月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 石田 忠

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 富田 嘉彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 楠本 征也

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録媒体用水性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を含有するインクジェット記録媒体用水性組成物。

【請求項 2】 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレンから選ばれる 1 種又は 2 種以上の単量体を含んでなるラジカル重合可能な単量体の(共)重合体、ウレタン系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、尿素系重合体、オレフィン系重合体の中から選択される 1 種または 2 種以上の(共)重合体の材料から選択されたものであることを特徴とする、請求項 1 記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

【請求項 3】 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子のガラス転移温度が 40℃以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

【請求項 4】 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の重量平均粒子径が 1～1000 nmであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

【請求項 5】 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が、(A)アニオン性を有する単量体、(B)スチレン及び／又は(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(C)その他共重合可能な単量体を、アミノ基を含有する開始剤で重合した共重合体であることを特徴とする、請求項 1、3 又は 4 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物又は該水性組成物を含有する塗工液を支持体に塗工してなるインクジェット記録媒体。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物のみを支持体に塗工してなるインクジェット用記録媒体。

【請求項 8】 請求項 1～5 のいずれかに記載のインクジェット記録記録

媒体用水性組成物又は該水性組成物を含有する塗工液を、支持体に塗工して得られるインクジェット記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに適用されるインクジェット記録媒体に塗工及び／又は内添される水性組成物、それから得られる記録媒体、及び記録媒体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は印刷技術の向上により写真同等の画質が得られるようになってきている。画質向上のために印刷時のインク量が増大し、印刷速度も高速化されているため、インクを瞬時に吸収し、大量のインクを吸収確保できる性能がより高度に求められてきている。現在では、微粒子シリカやアルミナのような無機粒子を用いて記録媒体上に空隙を有する層を設け、その空隙によってインクを吸収させる空隙型が主流となっている。画質の向上のためこれら無機粒子はより微小なものが使用されるようになってきたが、微小になるほど表面積は劇的に増加し、該無機粒子の表面活性が高いために、耐光性や耐黄変性が著しく低下するという問題がある。そこでこれら無機粒子に変わって有機粒子を使用することが、提案されている。

【0003】

特開2001-58461や特開平8-216504では特定のアクリル酸エステル系モノマーを共重合したカチオン性添加物が、無機粒子を配合せずに使用した場合、耐水性、耐光性に優れた記録媒体が得られることが開示されている。しかし、これらでは、有機粒子が最密充填して十分な空隙が得られないため満足できるインク吸収性が得られないという問題があった。

【0004】

このような最密充填を防止するために、特開平9-296067、特開平9-296068では感熱ゲル化剤により有機粒子を凝集させる方法が開示されてい

る。この方法では凝集の制御が難しく、均一な空隙層が設けられないため部分的に吸収性が変化したり、凝集体の粒子径が大きくなり発色濃度が低下するという問題があった。

#### 【0005】

またアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子については、特開平6-227114号にインクジェット記録用シートへの適用が開示されているが、該両性イオンラテックスは顔料の接着剤として使用されており、支持体への接着性と記録シートの表面強度を向上させるもので、該両性イオンラテックスでは十分なインク吸収性を確保できなかった。

#### 【0006】

さらに特公平7-45526にはカチオン性単量体、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、脂肪族共役ジエン系単量体、及びその他単量体をカチオン性乳化剤を用いて重合するカチオン性ラテックスの製造方法が開示されているが、該ラテックスをインクジェット記録媒体に適用した場合には十分な空隙を確保することができず、満足なインク吸収性は得られなかった。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の課題を解決するためにインク吸収性に優れ、且つ、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録媒体用水性組成物、それから得られる記録媒体、及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を含有するインクジェット記録媒体用水性組成物が、インクジェット記録媒体を製造するために支持体に塗工した場合、優れたインク吸収性、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

即ち、本発明は、以下の〔1〕～〔8〕に記載した事項により特定される。

〔1〕 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を含有するインクジェット記録媒体用水性組成物。

〔2〕 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が、（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレンから選ばれる1種又は2種以上の単量体を含んでなるラジカル重合可能な単量体の（共）重合体、ウレタン系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、尿素系重合体、オレフィン系重合体の中から選択される1種または2種以上の（共）重合体の材料から選択されたものであることを特徴とする、〔1〕に記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

〔3〕 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子のガラス転移温度が40℃以上であることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

〔4〕 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の重量平均粒子径が1～1000nmであることを特徴とする、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

〔5〕 アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が、（A）アニオン性を有する単量体、（B）スチレン及び／又は（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（C）その他共重合可能な単量体を、アミジノ基を含有する開始剤で重合した共重合体であることを特徴とする、〔1〕、〔3〕又は〔4〕のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物。

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物又は該水性組成物を含有する塗工液を支持体に塗工してなるインクジェット記録媒体。

〔7〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物のみを支持体に塗工してなるインクジェット用記録媒体。

〔8〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用水性組成物又は該水性組成物を含有する塗工液を、支持体に塗工して得られるインクジェット記録媒体の製造方法。

【0010】

**【発明の実施の形態】**

本発明におけるインクジェット記録媒体用水性組成物は、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を含有するものである。該水性組成物によるインクジェット記録媒体用組成物が優れたインク吸収性、発色濃度、耐水性を発現する理由は明らかでないが、以下のように考えられる。

**【0011】**

該水性組成物を支持体上に塗工すると、水が支持体へ浸透したり乾燥で水が飛散するので有機粒子が高濃度となり、粒子間の凝集に至って、最終的には水がなくなる。この過程において、カチオン性粒子やアニオン性粒子は粒子間の凝集が起こりにくいため、ほぼ最密充填に至って水がなくなる。

**【0012】**

これに対して両性有機粒子は両イオン性を有するため凝集が起こりやすく、最密充填に至る前に粒子同士の凝集が起こる。そのため空隙が増し、インク吸収性が優れたものになると考えられる。さらに両性有機粒子はカチオン性基を有するため、インク中のアニオン性染料が静電的に定着し、発色濃度や耐水性に優れたものになると考えられる。

**【0013】**

アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の好ましい態様としては、高分子有機粒子が水不溶性の熱可塑性高分子粒子であり、高分子種としては（メタ）アクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレンから選ばれる1種又は2種以上の単量体を含んでなるラジカル重合可能な単量体の（共）重合体、ウレタン系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、尿素系重合体、オレフィン系重合体の中から選択される1種または2種以上の（共）重合体の材料から選択されるものである。

**【0014】**

さらに、（メタ）アクリル酸エステル、スチレンから選ばれる1種又は2種以上の単量体を含んでなるラジカル重合可能な単量体の（共）重合体は、インクジェット記録媒体の耐光性、耐黄変性に優れるという特徴からより好ましいものである。

## 【0015】

本発明におけるアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子のガラス転移温度としては、40℃以上が好ましく、より好ましくは60℃以上である。ガラス転移温度が40℃未満では、粒子間の融着により空隙が減少し易く、インク吸収性が低下する場合がある。

## 【0016】

また、水性組成物を乾燥させる場合に、乾燥温度が高いと同様の理由により空隙が減少するため、乾燥温度を下げなくてはならず、生産効率が低下する場合がある。

## 【0017】

なお、本明細書におけるガラス転移温度は、JIS K 7121に基づきDSC曲線から求めることができる。

## 【0018】

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の平均粒子径としては、1nm～1000nmが好ましく、より好ましくは1nm～500nm、さらに好ましくは1～300nmである。平均粒子径が1nm未満では、十分な空隙が得られずインク吸収性が低下する場合があります、1000nmを超えると発色濃度が低下する場合がある。

## 【0019】

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子は、インク吸収性と発色濃度がより向上する可能性があることから、アニオン性を有する単量体とノニオン性を有する単量体をカチオン性の開始剤で重合した（共）重合体が好ましく、より好ましくは（A）アニオン性を有する単量体、（B）スチレン及び／又は（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（C）その他共重合可能な単量体を、アミノ基を有する開始剤で重合した（共）重合体である。

## 【0020】

本発明におけるアニオン性を有する単量体としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基を有する単量体が好ましく、カルボン酸基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸

、マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸等の不飽和カルボン酸類；

スルホン酸基を有する単量体として、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ソーダ、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類；

リン酸基を有する単量体として、モノ（2-メタクリロイロキシエチル）アシッドホスフェート、モノ（2-アクリロイロキシエチル）アシッドホスフェート等の不飽和リン酸類が挙げられる。

#### 【0021】

アニオン性単量体としては、インク吸収性がより優れたものとなる可能性があるため、カルボン酸基を有する単量体である不飽和カルボン酸類が好ましい。

#### 【0022】

さらにノニオン性を有する単量体（B）における（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては、

メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、イソボルニルアクリレート等のアクリル酸エステル類；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；

その他の炭素原子数1乃至20のアルキルアクリレート、その他の炭素原子数1

乃至20のメタクリレート等が挙げられる。

### 【0023】

また、ノニオン性を有する単量体(C)としては、例えば、

2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基含有ビニル類；

2-メチルスチレン、 $\alpha$ -ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；

アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等のアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；

塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；

### 【0024】

塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロプレン、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、クロロプレン、ビニルピロリドン、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアクリレート、ジシ

クロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、アリルメルカプタン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

#### 【0025】

アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が、(A) アニオン性を有する単量体、(B) スチレン及び／又は(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(C) その他共重合可能な単量体を、アミノ基を有する開始剤で重合した(共)重合体である場合、インク吸収性がより優れたものとなる可能性があるため、(A)としてはカルボン酸基を有する単量体である不飽和カルボン酸類が、(B)としてはスチレン、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソボロニルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートが、(C)としては2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基含有ビニル類がより好ましいものである。

さらに耐水性がより優れたものとなる可能性があるため、(B)としてはスチレン、t-ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートがさらに好ましいものである。

#### 【0026】

単量体の構成比率は、総重量を基準とした場合、(A)が0.1~20重量%、(B)が40~99.8重量%、(C)が0.1~59.9重量%であり、好ましくは(A)が0.1~15重量%、(B)が50~99.8重量%、(C)が0.1~49.9重量%であり、より好ましくは(A)が0.1~10重量%、(B)が60~99.8重量%、(C)が0.1~39.9重量%である。

#### 【0027】

このような(共)重合体を得るために使用されるカチオン性の重合開始剤としては、カチオン性基としてアミノ基を有する、2, 2'-アゾビス(2-アミ

ジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス [2 - (N-フェニルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス {2 - [N - (4-クロロフェニル) アミジノ] プロパン} 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス {2 - [N - (4-ヒドロキシフェニル) アミジノ] プロパン} 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス [2 - (N-ベンジルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス [2 - (N-アリルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' -アゾビス {2 - [N - (2-ヒドロキシエチル) アミジノ] プロパン} 二塩酸塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

#### 【0028】

水層中で安定な高分子有機粒子を得ることができ、発色濃度、耐水性に優れたものになる可能性があるため、カチオン性開始剤としては2, 2' -アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩が、より好ましいものである。

#### 【0029】

一般的な開始剤の使用量は、(共) 重合させるモノマーの全重量を基準として0.1~5重量%である。0.1重量%未満では耐水性や発色濃度が低下する可能性があり、5重量%を超える量では水相中で安定な高分子有機粒子を得ることが困難になる場合がある。

#### 【0030】

また、(共) 重合体を得る場合に、必要に応じてt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤として使用することも可能である。

#### 【0031】

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の重量平均分子量としては、好ましくは10000以上、より好ましくは30000以上、さらに好ましくは60000以上である。重量平均分子量が10000未満では、有機粒子の変形が起りやすく空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合がある。

#### 【0032】

本発明におけるアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子は、従来より公知の乳化重合法、あるいは機械乳化法に基づき製造することができる。例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込み重合する方法、モノマーを連続的に供給しながら重合する方法がある。その際の重合温度としては通常 30～90℃で行われ、実質的に有機粒子の水分散体が得られる。

#### 【0033】

本発明の高分子有機粒子の製造に使用される分散剤や、本発明の水性組成物に併用される分散剤としては、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などが好ましく用いられる。

#### 【0034】

カチオン性界面活性剤は、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウムクロライド類、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどのジアルキルジメチルアンモニウムクロライド類、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテートなどのアルキルアミン塩類、ラウリルベンジルジメチルアンモニウムなどのアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド類、アルキルアミングアニジンポリオキシエタノール、アルキルピコリニウムクロライド等が挙げられ、これらの 1 種、又は 2 種以上を選択することができる。

#### 【0035】

両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ステアリルジメチルアミノオキサイドなどのアルキルジメチルアミノオキサイド、アルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、アルキルアミドプロピルベタイン、アルキルスルホベタイン等が挙げられ、これらの 1 種、又は 2 種以上を選択することができる。

#### 【0036】

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、*tert*-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

#### 【0037】

本発明のアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を含有する水性組成物に、カチオン性やアニオン性の粒子を含有させることもできる。このようなカチオン性やアニオン性の粒子を単独で支持体上に塗工、乾燥すると、粒子が最密充填を起こしインク吸収性が低下するが、両性粒子が存在することで最密充填が抑制されインク吸収性が優れたものになる場合がある。カチオン性やアニオン性の粒子としては無機粒子、有機粒子が使用できるが、発色濃度、耐光性、耐水性に優れたものになる場合があるので、カチオン性の有機粒子が好ましい。さらに好ましくは、アクリル酸エステル及び／又はスチレンとその他ラジカル重合可能な単量体との共重合体の粒子で、その中でもカチオン性開始剤で重合された（共）重合体の粒子、及び／又は第3級アミノ基及び／又は第4級アンモニウム塩基を有する単量体との（共）重合体の粒子が最も好ましい。

#### 【0038】

本発明の水性組成物には表面強度や光沢を向上させる目的で、バインダー機能を有するポリマーを含有させてもよい。バインダー機能を有するポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコールや変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーが挙げられる。さらに本発明の水性組成物には、記録媒体の発色濃度や耐水性を向上させる目的でカチオン性の水溶性ポリマーを含有させてもよい。例えば、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリンージアアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウ共

重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート 4 級塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、アミン-カルボン酸共重合体、ポリアルキレンポリアミン類とジシアンジアミドを共重合したジシアンジアミドポリアルキレンポリアミンやジシアンジアミド-ホルマリン縮合物等のジシアンジアミド系（共）重合体、ポリアミン、N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートとN、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド及びこれらの 4 級塩等の（共）重合体である第 3 級アミノ基及び／又は第 4 級アンモニウム塩基を有する単量体の（共）重合体等が挙げられる。発色濃度と耐光性がより優れたものとなるため、ジシアンジアミド系（共）重合体、ポリアミン、第 4 級アンモニウム塩基を有する単量体の（共）重合体が、好ましいものである。

#### 【0039】

本発明の水性組成物は、顔料としてシリカやアルミナ等の無機粒子を配合せずに塗工することが好ましい。これは顔料の併用によって耐水性、耐光性、耐黄変性が低下するためである。

#### 【0040】

さらに、その他に、本発明の水性組成物には、濡れ剤、帯電防止剤、酸化防止剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、耐水化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光増白剤、着色顔料、着色染料、浸透剤、発泡剤、離型剤、抑泡剤、消泡剤、流動性改良剤、増粘剤を含んでもよい。

#### 【0041】

本発明における水性組成物は支持体上において、インクの受理に関わる層に使用されることが好ましく、より好ましくは記録シートの記録面側の最外層に使用されることが好ましい。

#### 【0042】

本発明の水性組成物を支持体上の塗工して記録媒体を得る場合には、坪量として通常  $1 \sim 300 \text{ g/m}^2$  で塗工するのが好ましい。

## 【0 0 4 3】

また、支持体上にインク吸収性の優れるシリカ等の顔料とそのバインダーであるポリビニルアルコール等の接着剤を含有するインク受理層を設け、さらにその上層に本発明である水性組成物を含有する層を設けることで、インク吸収性に優れた記録媒体を得られる場合がある。

## 【0 0 4 4】

本発明において、支持体としては、従来からインクジェット用記録シートに用いられる支持体、例えば、普通紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、樹脂被覆紙、樹脂含浸紙、非塗工紙、塗工紙等の紙支持体、両面をポリオレフィンで被覆した紙支持体、プラスチック支持体、不織布、布、織物、金属フィルム、金属板、及びこれらを貼り合わせた複合支持体を用いることができる。

## 【0 0 4 5】

プラスチック支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリイミド、ポリカーボネート、セロファン、ポリナイロン等のプラスチックシート、フィルム等が好ましく使用される。これらのプラスチック支持体は透明なもの、半透明なもの、及び不透明なものを用途に応じて適宜使い分けることができる。

## 【0 0 4 6】

また支持体には白色のプラスチックフィルムを用いることも好ましい。白色のプラスチック支持体としては、少量の硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などの白色顔料をプラスチックに含有させたものや、微細な空隙を多数設けて不透明性を付与した発泡プラスチック支持体、及び白色顔料（酸化チタン、硫酸バリウム）を有する層を設けた支持体を用いることができる。

## 【0 0 4 7】

本発明においては支持体の形状は限定されないが、通常用いられるフィルム状、シート状、板状等の他に、飲料缶のような円柱状、CDやCD-R等の円盤状、その他複雑な形状を有するものも支持体として使用できる。

## 【0 0 4 8】

本発明の水性組成物を支持体上に塗工する場合には、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、バーコーター、ブレードコーター、スライドホッパーコーター、グラビアコーター、フレキシングラビアコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター、フローティングナイフコーター、コンマコーター、ダイコーター等の従来既知の塗工方法を用いることができる。

#### 【0049】

また光沢を付与する場合には、例えば一般的なカレンダー処理、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダー等のカレンダー装置を用い、圧力や温度をかけたロール間を通過させて塗層表面を平滑化する従来既知の方法を用いることができる。また、一般的に印刷用キャストコート紙の製造で行われている、直接法、凝固法、リウエット法（再湿潤法）、プレキャスト法などのキャストコーティング法も好ましく用いることができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す部及び％は、特に明示しない限り重量部及び重量％を示す。

#### 【0051】

##### 〔実施例1〕

＜アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の作製＞

脱イオン水930.0部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.5部を反応容器に仕込み、塩酸水溶液でpHを2に調整した。さらに窒素気流下で65℃に昇温し、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩3.0部を添加した。これとは別に、スチレン120.0部、t-ブチルメタクリレート135.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸15.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド6.0部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組

成物が得られ、不揮発分 30%、pH 2.7、電子顕微鏡観察による平均粒子径 70 nm、ガラス転移温度は 105℃であった。

<記録シートの作製>

坪量 105 g/m<sup>2</sup>の上質紙に、絶乾状態で 20 g/m<sup>2</sup>の塗工量になるように、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物を塗工し、キャストコーティング法、具体的には、表面温度が 70℃に保たれた鏡面ロールに、線圧 50 kg/cm で圧接しながら乾燥させた。その結果、実施例 1 の記録シートが得られた。

【0052】

[実施例 2]

<アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子の作製>

脱イオン水 930.0 部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド 1.5 部を反応容器に仕込み、塩酸水溶液で pH を 2 に調整した。さらに窒素気流下で 65℃に昇温し、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩 3.0 部を添加した。これとは別に、スチレン 120.0 部、t-ブチルメタクリレート 144.0 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 30.0 部、メタクリル酸 6.0 部を脱イオン水 120.0 部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド 6.0 部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を 4 時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で 4 時間保持した。その結果、アニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られ、不揮発分 30%、pH 2.7、電子顕微鏡観察による平均粒子径 65 nm、ガラス転移温度は 103℃であった。

<記録シートの作製>

上記で得た水性組成物を使用して、実施例 1 と同様の方法により、記録シートを作製した。

【0053】

[比較例 1]

<カチオン性有機粒子の作製>

脱イオン水 892.0 部とラウリルトリメチルアンモニウムクロライド 0.6

部を反応容器に仕込み、窒素気流下で65℃に昇温し、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩1.8部を添加した。これとは別に、スチレン175.0部、メチルメタクリレート135.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15.0部を脱イオン水120.0部中にラウリルトリメチルアンモニウムクロライド1.2部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、カチオン性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られ、不揮発分30%、pH5.4、電子顕微鏡観察による平均粒子径70nm、ガラス転移温度は103℃であった。

#### <記録シートの作成>

上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シートを作製した。

#### 【0054】

##### [比較例2]

#### <アニオン性有機粒子の作製>

脱イオン水892.0部とドデシルドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.6部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、過硫酸カリウム1.8部を添加した。これとは別に、スチレン75.0部、メチルメタクリレート210.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30.0部、メタクリル酸15.0部を脱イオン水120.0部中にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.6部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。その結果、アニオン性の高分子有機粒子が水に分散した水性組成物が得られ、不揮発分30%、pH2.4、電子顕微鏡観察による平均粒子径105nm、ガラス転移温度は105℃であった。

#### <記録シートの作成>

上記で得た水性組成物を使用して、実施例1と同様の方法により、記録シートを作製した。

#### 【0055】

## [評価方法]

記録シートの品質評価結果を表1と表2に示す。評価は以下の方法により行った。

## &lt;光沢の測定方法&gt;

光沢の測定は、JIS Z 8741に基づき、変角光沢計 GM-3D型（村上色彩技術研究所社製）を使用して、記録シート表面の60°での光沢度を測定した。

## &lt;発色濃度の測定方法&gt;

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM2000C）を用いて、ブラックインクとシアンインクのベタ印刷を行い、ベタ部の光学反射濃度をマクベス濃度計（RD-918）で測定した。

## &lt;インク吸収性の測定方法&gt;

インク吸収性を評価するため、セット性と画像ムラについて評価した。

## （セット性）

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM800C）を用いて、イエローインク、マゼンダインク、シアンインク、ブラックインクを縦方向にベタ印刷し、プリンターから排出された直後に、上部にPPC用紙を押しつけて、インクがPPC用紙へ転写される度合いを目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

○：インクの転写がなく、インク吸収性に優れる。

△：インクの転写がわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

×：インクの転写が多く、インク吸収性が実用レベル以下である。

## （画像ムラ）

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM800C）を用いて高精細カラーデジタル標準画像データ（ISO/JIS-SCID）の女性の写真を印刷し、画像のムラを目視で評価した。インク吸収性が劣る場合にはインクが十分吸収されずに画像にムラが生じる。評価基準は以下の通りである。

○：画像ムラがなく、インク吸収性に優れる。

△：画像ムラがわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

×：画像ムラが多く、インク吸収性が実用レベル以下である。

#### ＜耐水性の測定方法＞

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM800C）を用いて、ブラックインクで文字印刷を行い、これに水を一滴垂らし、一日放置後にじみの状態を目視で判定した。評価基準は以下の通りである。

○：にじみがほとんどない。

△：にじみがわずかにあるが、実用レベルである。

×：にじみがあり、実用レベル以下である。

#### ＜耐光性の測定方法＞

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、PM800C）を用いて、マゼンタインクのベタ印刷を行った。キセノンフェードメーターを用いて、印刷した記録シートに100時間光照射し、光照射前に対する光照射後の光学反射濃度の残存率を耐光性とした。光学反射濃度はマクベス濃度計（RD-918）で測定した。

#### ＜耐黄変性の測定方法＞

カーボンアークフェードメーターを用いて、印刷していない記録シートに7時間光照射し、光照射した前後の色差を測定した。色差（ $\Delta E$ ）は $L^*a^*b^*$ （CIEに準拠した表示方法）に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、 $\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ で算出した。色差が大きいほど色劣化が生じていることを示す。

【0056】

【表1】

表1

	粒子イオン性	インク吸収性		発色濃度	
		セット性	画像ムラ	ブラック	シアン
実施例1	両性	○	○	2.05	1.98
実施例2	両性	○	○	2.07	1.97
比較例1	カチオン性	△	×	1.98	1.93
比較例2	アニオン性	△	×	1.24	1.33

【0057】

【表 2】

表 2

	光沢	耐水性	耐光性	耐黄変性
実施例 1	63	○	84%	1.1
実施例 2	59	○	85%	1.1
比較例 1	53	○	75%	1.3
比較例 2	54	×	64%	1.4

【0058】

【発明の効果】本発明の水性組成物によれば、インク吸収性、発色濃度、光沢、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れ、特にインク吸収性に優れたインクジェット記録媒体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性に優れ、且つ、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録媒体用水性組成物と、それから得られる記録媒体、及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 (メタ) アクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレンから選ばれる単量体を含むラジカル重合可能な単量体の (共) 重合体、ウレタン系重合体、エポキシ系重合体、メラミン系重合体、尿素系重合体、オレフィン系重合体の中から選択されるアニオン性基とカチオン性基を有する両性の高分子有機粒子を有する両性の高分子有機粒子を含有するインクジェット記録媒体用の水性組成物を用いる。

【選択図】 なし

特願 2002-231701

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社